一 波函数及其统计解释

Postulate1: 概率波作为态函数

量子力学假定：微观粒子的状态用波函数表示。

概率波波函数： 三维 $\Psi(\vec{r},t)$

- A free Particle (1D)

$$\Psi(x,t)=Ae^{-\mathrm{i}\frac{1}{\hbar}(Et-px)}$$ （15-28）复函数

$$E=h\nu=\frac{h}{2\pi}\nu\cdot 2\pi=\hbar\omega \qquad p=\frac{h}{\lambda}=\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{2\pi}{\lambda}=\hbar k$$

1、统计解释

某一时刻出现在某点附近在体积元$\mathrm{d}V$中的粒子的概率与$|\Psi|^2\mathrm{d}V$成正比.

$$|\Psi|^2\mathrm{d}V = \Psi\Psi^*\mathrm{d}V$$

可见，德布罗意波(或物质波)与机械波、与电磁波不同，是一种概率波.

概率密度 表示在某处**单位**体积内粒子出现的**概率**

$$\boxed{|\Psi|^2 = \psi\psi^*}$$

正实数

- 某一时刻整个空间内发现粒子的**概率为**

归一化条件 $$\boxed{\int |\Psi|^2 \mathrm{d}V = 1}$$ （束缚态）

标准条件 p371

波函数必须是单值、有限、连续的函数.

2、统计解释对波函数提出的要求

1）**有限性：**在空间任何有限体积元ΔV中找到粒子的概率 $\left(\iiint\limits_{\Delta V} |\Psi|^2 \mathrm{d}V\right)$ 必须为有限值。

2）**单值性：**波函数应单值，从而保证概率密度在任意时刻、任意位置都是确定的。

3）**连续性：**

●**波函数连续，**保证概率密度连续。

●对于势场连续点，或势场不是无限大的间断点，**波函数的一阶导数连续。**

Postulate2、力学量算符的引入

自由粒子波函数（1D）

$$\Psi(x,t)=Ae^{\frac{i}{\hbar}(p_x x-Et)}$$

微商，得到方程

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}=E\Psi(x,t) \qquad \boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow E}$$

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}=p_x\Psi(x,t) \qquad \boxed{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\rightarrow p_x}$$

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}=p_x^2\Psi(x,t) \qquad \boxed{-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rightarrow p_x^2}$$

量子力学假设：力学量用算符表达。

1、坐标算符

$$\hat{x}\Psi(x) = x\Psi(x)$$

其中Ψ代表任意波函数。坐标算符假定为

$$\hat{x} = x\,,\ \hat{y} = y\,,\ \hat{z} = z\,; \qquad \boxed{\hat{\vec{r}} = \vec{r}}$$

2、动量算符

算符和动量的对应关系：$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x} \to p_x$

坐标算符假定为

$$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}; \qquad \boxed{\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla}$$

Postulate3： 测量公设

量子力学唯一可以和实验进行比较的是力学量的平均值

假设存在N(大数)个相同的状态Ψ，分别在这些态上测量某一力学量，所得测量结果按状态数N的算术平均值，称为该力学量在状态Ψ上的平均值。

按玻恩统计诠释，波函数模方代表粒子空间分布的概率密度。粒子的坐标算符$\hat{x}$在状态$\Psi(x)$上的平均值为

$$\bar{x}=\int_{-\infty}^{\infty}x\left|\Psi(x)\right|^{2}\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}(x)\,\hat{x}\,\Psi(x)\,\mathrm{d}x$$

受此启发，有平均值假定：

在任意状态$\Psi(x)$上力学量$\hat{F}$的平均值为

$$\bar{F}=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^{*}(x)\hat{F}\,\Psi(x)\,\mathrm{d}x$$

Postulate4:薛定谔方程

1926年，在一次学术讨论会上，薛定谔介绍德布罗意关于粒子波动性假说的论文后，德拜（P. Debey）评论说：认真地讨论波动，必须有波动方程。

几个星期后，薛定谔报告一开头就兴奋地说：你们要的波动方程，我找到了！这个方程，就是著名的薛定谔方程。

薛定谔方程是基本动力学方程，是量子力学的一个基本的假设，其正确性靠实验来检验。它在量子力学中的作用和牛顿方程在经典力学中的作用是一样的。

二 薛定谔方程

薛定谔（Erwin Schrodinger，1887—1961）奥地利物理学家.

1926年建立了以薛定谔方程为基础的波动力学，并建立了量子力学的近似方法.

1933年与狄拉克获诺贝尔物理学奖.

1、自由粒子薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow E,\quad -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\rightarrow p_x,\quad -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rightarrow p_x^2$$

对于非相对论性自由粒子：

$$E=\frac{p_x^2}{2m}$$

算符对应关系：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

作用于波函数，得自由粒子薛定谔方程

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t)}$$

2、含时薛定谔方程

设粒子在势场$U(x,t)$中运动，能量关系为

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x,t)$$

算符对应关系：$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t)$

作用于波函数，得薛定谔方程

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t)\right)\Psi(x,t)}$$

三维：

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+U(\vec{r},t)\right]\Psi$$

引入拉普拉斯算符：

$$\nabla^2\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

薛定谔方程：

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\Psi}$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)\right]\Psi}$$

- 是量子力学的基本方程，描述非相对论性粒子波函数随时间演化规律。
- 是线性齐次微分方程，解满足态叠加原理

若 $\psi_1(\vec{r},t)$ 和 $\psi_2(\vec{r},t)$ 是薛定谔方程的解，

则 $c_1\psi_1(\vec{r},t)+c_2\psi_2(\vec{r},t)$ 也是薛定谔方程的解。

- 方程中含有虚数 i

它的解 Ψ 是复函数，复数不能直接测量。

而 Ψ 的模方代表概率密度，可测量。

哈密顿（Hamilton）量

$$\boxed{\hat{H}=\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}+U(\vec{r},t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r},t)}$$

若U不显含时间，则H 称为能量算符。

用哈密顿量，薛定谔方程可写成

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\Psi}$$

势函数U不显含时间的情况很重要。这时，薛定谔方程可分离变量求解。

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\hat{H}\,\Psi}$$

●哈密顿量决定了微观粒子波函数随时间的演化，外界对粒子的作用，包括不能用力来表达的微观相互作用，一般都可以用哈密顿量中的势函数$U(x,t)$来概括。

●而在经典力学中，改变宏观粒子运动状态的原因是作用在粒子上的力。

●只讨论势函数U与时间无关的情况。

3、不含时薛定谔方程（能量本征方程）

若势函数U不显含t，为求解薛定谔方程,设

$$\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})\cdot T(t)$$

代入薛定谔方程，得

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}\,T(t)}{\mathrm{d}t}\Phi(\vec{r})=[\hat{H}\Phi(\vec{r})]T(t)$$

除以 $\Phi(\vec{r})\cdot T(t)$，得

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}\frac{1}{T(t)}=\frac{1}{\Phi(\vec{r})}\hat{H}\Phi(\vec{r})=E\ (\text{常数})$$

上式可分为以下两个方程：

$$i\hbar\frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t}=ET(t) \quad \text{—（1）}$$

$$\hat{H}\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r}) \quad \text{—（2）}$$

方程（1）的解为 $T(t)=Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et}$（简谐振动）

式中E具有能量量纲，C可以是复数。

方程（2）：不含时薛定谔方程

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right)\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})}$$

或称能量本征方程。

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\vec{r})\right)\Phi(\vec{r})=E\Phi(\vec{r})}$$

数学上：E 不论取何值，方程都有解。

物理上：E 只有取一些特定值，方程的解才能满足波函数的条件（单值、有限、连续）。

- 满足方程的特定的E 值，称为**能量本征值**。

- Φ_E称为与E对应的本征波函数。若粒子处于Φ_E，则粒子的能量为E。

● **定态：** $$\boxed{\Psi_E(\vec{r},t)=\Phi_E(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}$$

——能量取确定值的状态，薛定谔方程的特解。

对于不同的势能函数和能量区间，能量本征值可以取一系列分立的值，也可以取连续值。为了讨论方便，下面假设它取分立值

$$\{E_n,\ n=1,2,3,\ldots\}$$

相应的本征波函数为$\{\Phi_n,\ n=1,2,3,\ldots\}$

薛定谔方程的一系列定态解为

$$\boxed{\Psi_n(x,t)=\Phi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},n=1,2,3,\cdots}$$

通解可写成定态解叠加的形式

$$\boxed{\Psi(x,t)=\sum_n C_n\Psi_n(x,t)=\sum_n C_n\Phi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}}$$

式中C_n称为展开系数。

三维势场中运动粒子的定态薛定谔方程

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_{\mathrm{p}})\psi=0$$

拉普拉斯算子 $$\boxed{\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}}$$

$$\boxed{\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_{\mathrm{p}})\psi=0}$$

定态薛定谔方程：波函数、系统的能量、概率密度和粒子在势场中的势能均只是坐标的函数，与时间无关。

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_\mathrm{p})\psi=0$$

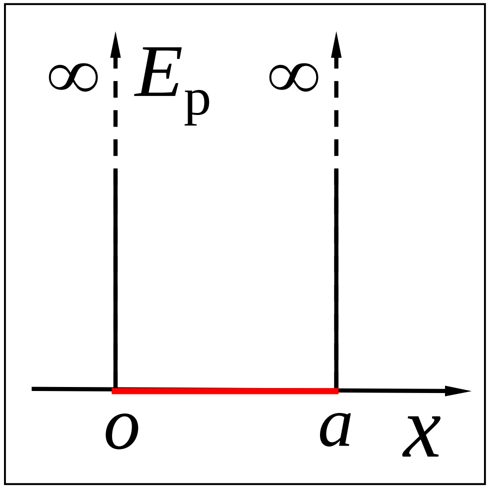
定态波函数性质

（1） 能量 E 不随时间变化.

（2） 概率密度 $|\psi|^2$ 不随时间变化.

三 一维势阱问题

粒子势能 E_{p} 满足边界条件



$$E_{\mathrm{p}}=\begin{cases}0, & 0<x<a\\ E_{\mathrm{p}}\rightarrow\infty, & x\leq 0, x\geq a\end{cases}$$

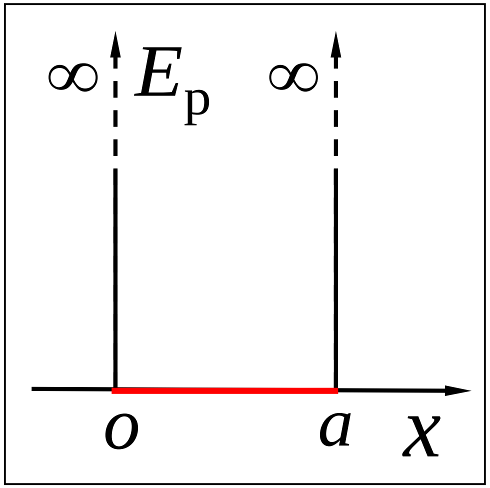
(1) 是固体物理金属中自由电子的简化模型；

(2) 数学运算简单，量子力学的基本概念、原理在其中以简洁的形式表示出来．

$$\because E_{\mathrm{p}} \to \infty, \quad x \le 0, \quad x \ge a$$

$$\therefore \psi = 0, \quad (x \le 0, x \ge a)$$

$$E_{\mathrm{p}} = 0, \qquad 0 < x < a$$

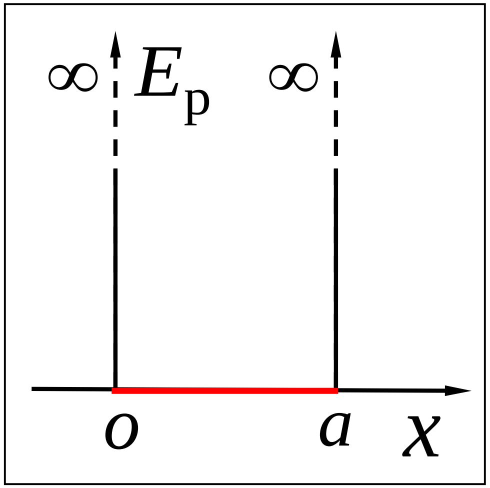


$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi = 0$$

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0$$



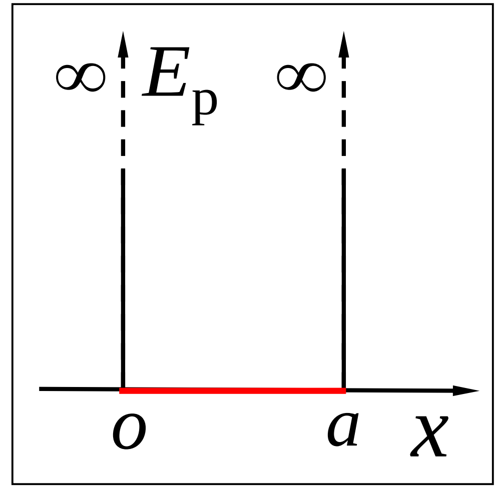
$$\psi(x)=A\sin kx+B\cos kx$$

波函数的**标准条件**：单值、有限和连续 .

$$\because x=0,\ \psi=0,\ \therefore B=0$$

$$\psi(x)=A\sin kx$$

$$\because x = a, \psi = A\sin ka = 0$$



$$\therefore \sin ka = 0$$

$$\therefore ka = n\pi$$

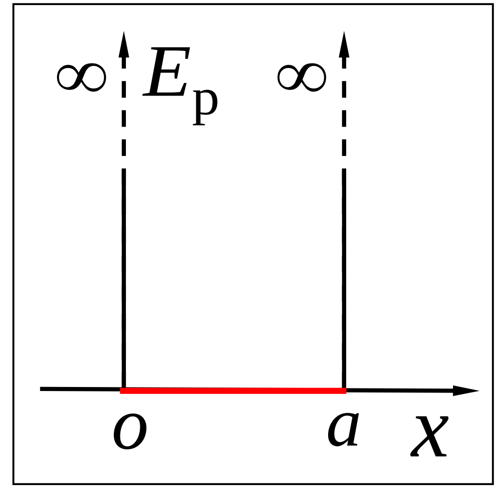
$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1,2,3,\cdots$$ 量子数

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \qquad E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\psi(x) = A\sin kx$$

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1,2,3,\cdots$$

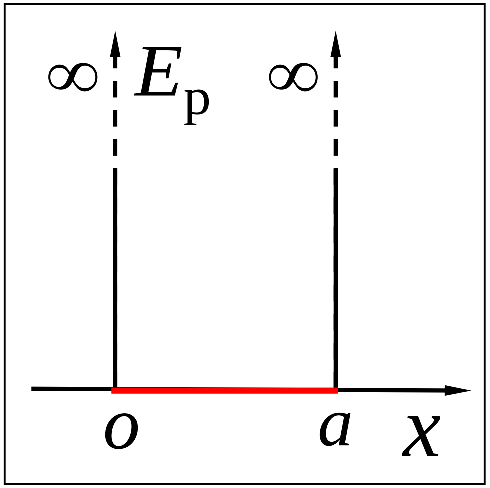
$$\psi(x) = A\sin\frac{n\pi}{a}x$$



归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 \mathrm{d}x = \int_0^a \psi\psi^* \mathrm{d}x = 1$

$$A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x\mathrm{d}x = 1 \qquad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

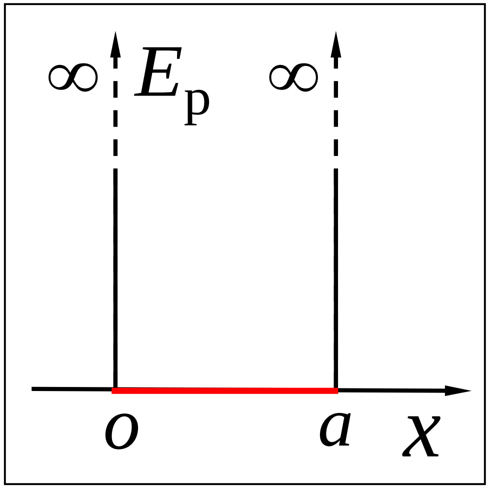
得　$k=\dfrac{n\pi}{a}$　　$A=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$



$\because \psi(x)=A\sin kx$

$$\therefore \psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x,\quad (0\le x\le a)$$

◆ 波动方程　$\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\dfrac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi=0$



◆ 波函数

$$\psi(x)=\begin{cases}0, & (x\le 0, x\ge a)\\ \sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x, & (0<x<a)\end{cases}$$

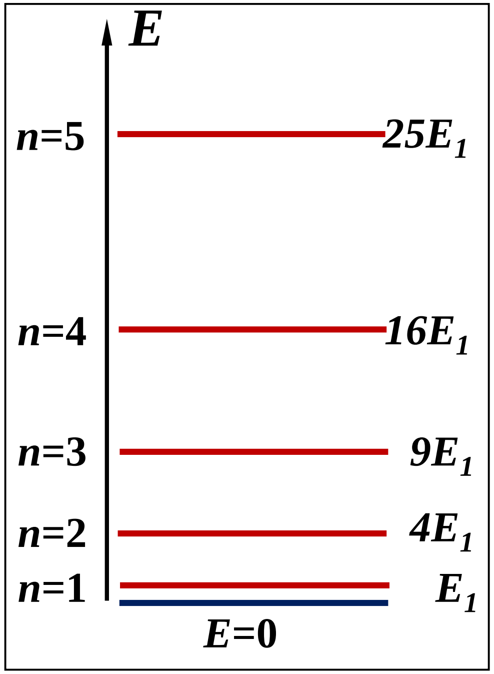
◆ 概率密度 $$|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x$$

◆ 能量 $$E_n=n^2\frac{h^2}{8ma^2}$$

讨论：

1 粒子能量量子化

能　　量 $E_n = n^2 \dfrac{h^2}{8ma^2}$



基态 能量 $E_1 = \dfrac{h^2}{8ma^2},\quad (n=1)$

激发态能量 $E_n = n^2 \dfrac{h^2}{8ma^2} = n^2 E_1,\quad (n = 2,3,\cdots)$

一维无限深方势阱中粒子的能量是量子化的．

2 粒子在势阱中各处出现的概率密度不同

波 函 数 $$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x$$

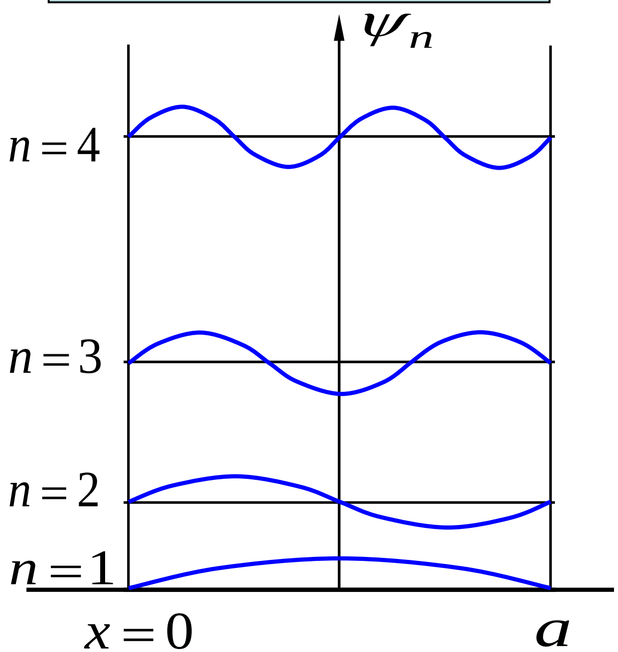
概率密度 $$|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2(\frac{n\pi}{a}x)$$

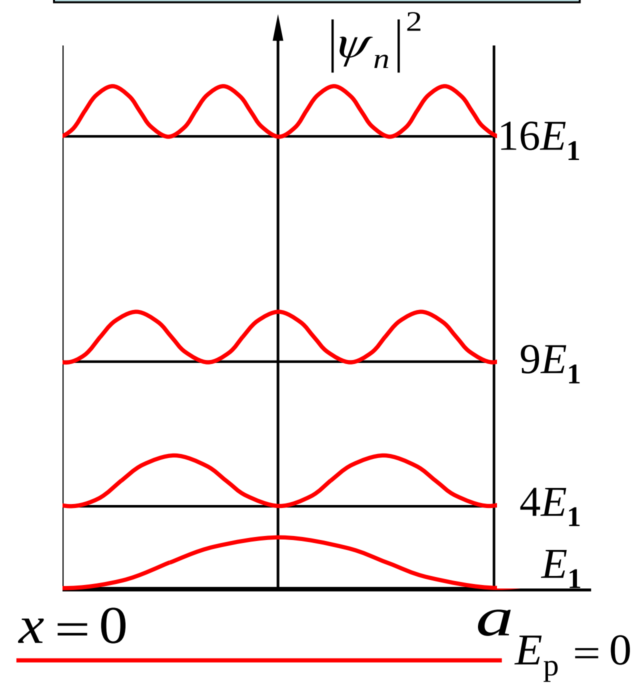
例如，当 $n=1$时， 粒子在 $x=a/2$处出现的概率最大

3　波函数为驻波形式，阱壁处为波节，波腹的个数与量子数 n 相等

$$\boxed{\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{a}x}$$

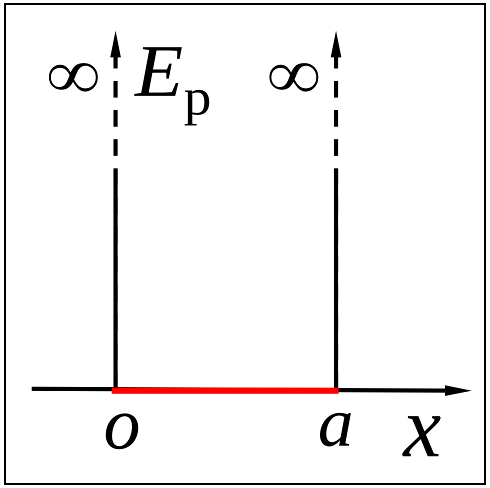
$$\boxed{|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x}$$





Potential Well/Box

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0$$



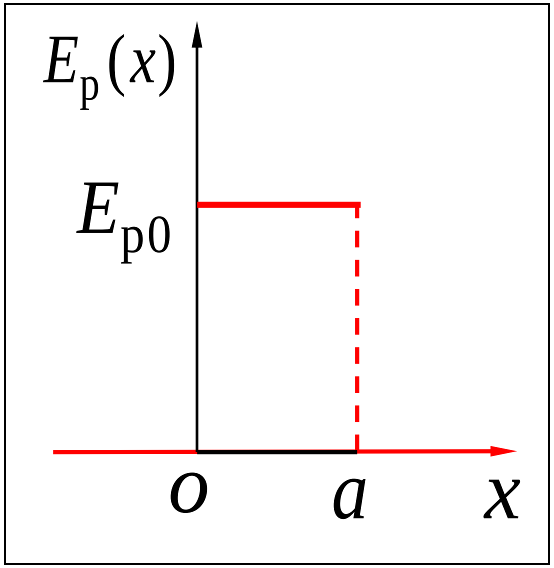
$$\psi(x)=A\sin kx=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin kx$$

$$k=\frac{n\pi}{a},\quad n=1,2,3,\cdots \qquad E=\frac{(\hbar k)^2}{2m}=n^2\frac{h^2}{8ma^2}$$

四 一维方势垒 隧道效应

一维方势垒

$$E_{\mathrm{p}}(x)=\begin{cases}0, & x<0, x>a\\ E_{\mathrm{p}0}, & 0\le x\le a\end{cases}$$

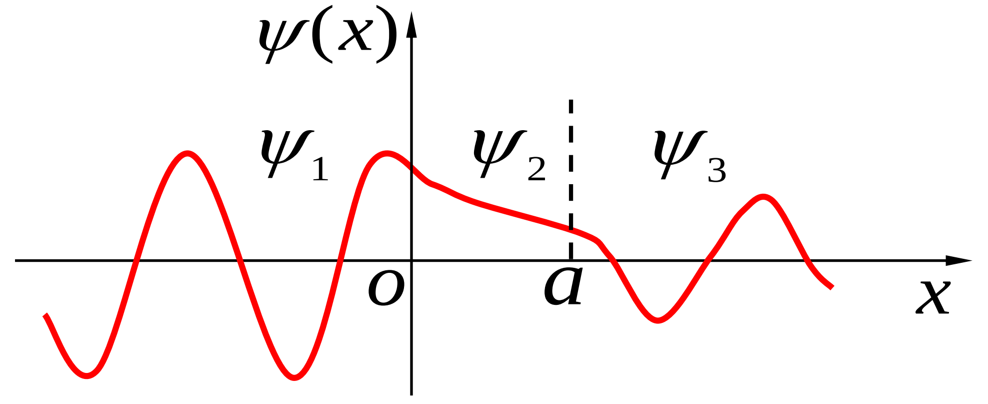


粒子的能量

$$E<E_{\mathrm{p}0}$$

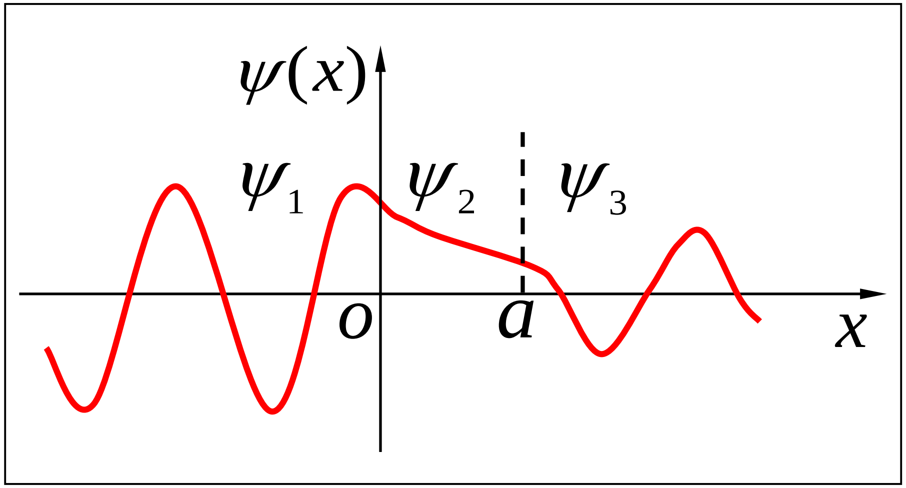
隧道效应

从左方射入的粒子，在各区域内的波函数



当粒子能量 $E < E_{p0}$ 时，从经典理论来看，粒子不可能穿过进入 $x > a$ 的区域. 但用量子力学分析，粒子有一定概率穿透势垒，事实表明，量子力学是正确的.

粒子的能量虽不足以超越势垒，但在势垒中似乎有一个隧道，能使少量粒子穿过而进入 $x>a$ 的区域，此现象人们形象地称为隧道效应.



隧道效应的本质：来源于微观粒子的波粒二象性.

Postulate5: 全同粒子

Fermion: Fermi-Dirac Distribution

Boson: Bose-Einstein Distribution

Localized sys/Classical Limit:

Maxwell-Boltzmann Distribution